

19oct00 16:31:23 User015070 Session D5638.1  
Sub account: JAMES46.001APC-CSP

**FILE BELGIUM.DOC**

File 351:Derwent WPI 1963-2000/UD,UM &UP=200051

(c) 2000 Derwent Info Ltd

\*File 351: New display formats in effect. Equivalents being added more quickly. Please enter HELP NEWS 351 for details.

Set	Items	Description
---	-----	-----

16/7/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008644981

WPI Acc No: 1991-149010/\*199121\*

\*Insecticidal\* compsns. - contg. pyrethroid emulsifiable concentrates in which carrier is terpenic essential oil

Patent Assignee: BIOLISSA S C (BIOLO-I)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
BE 1002598	A	19910409	BE 881315	A	19881122	199121 B

Priority Applications (No Type Date): BE 881315 A 19881122

Abstract (Basic): BE 1002598 A

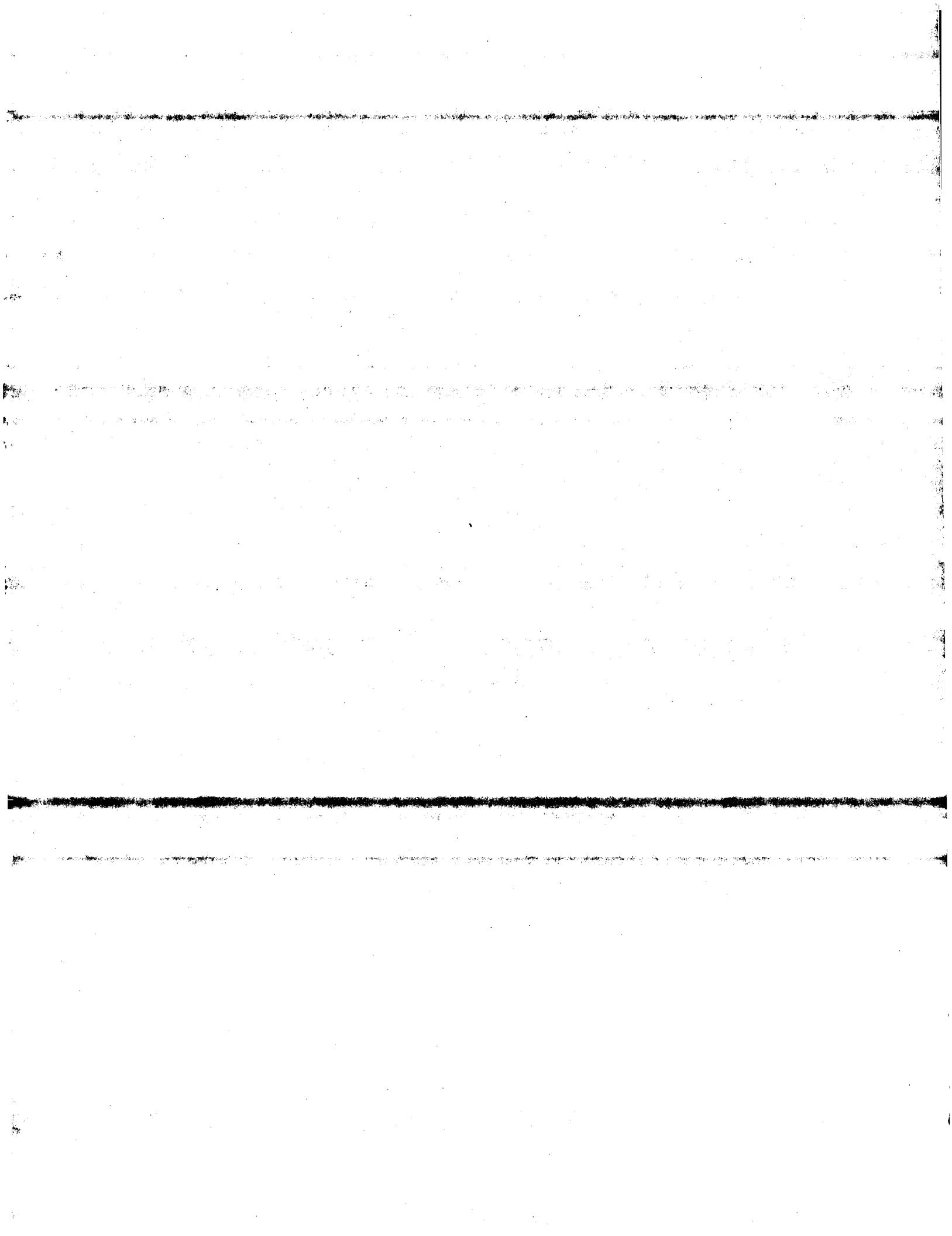
Emulsifiable concentrates contg. a pyrethrinoid and, as carrier, one or more terpenic essential oils, together with emulsifiers and surfactants, are new.

The compsns. pref. contain 1 part pyrethrinoid, 20-800 parts terpenes, and 4-10 parts emulsifier and surfactants. The terpene is pref. terpineol and its derivs., esp. the (unstated) isomer or a mixt. having a high proportion of the (unstated) isomer. The emulsifier and surfactant may be an aryl alkyl sulphonate (free acid or a Ca or Na salt), a polyoxyethylenated fatty acid or a non-ionic or mixed anionic/non-ionic surfactant. The compsns. may further contain 3-10 parts, per part of pyrethrinoid, of a synergist, such as piperonyl butoxide, sesame oil, or an alkyl sulphoxide. Adhesives and humectants, such as propylene glycol, cellulose derivs., and lecithin derivs., may also be incorporated. Mutagenic agents, such triflubenzurone, which affect the \*insects\* chitin formation may be added if desired.

USE/ADVANTAGE - \*Insecticides\* for treatment of plants, animals, and humans. The compsns. show lower toxicity towards those applying them, and for animals treated, increased activity against the \*insects\*, broader spectrum of activity, better penetration of active component, stabilisation of the conc. mixt. in water, improved residual \*insecticidal\* action, better biodegradability once it has been applied, and improved adherence. (11pp Dwg.No.0/0)

Derwent Class: A97; C03

International Patent Class (Additional): A01N-000/00; C07C-000/00



ROYAUME DE BELGIQUE



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1002598A6

NUMERO DE DEPOT : 8801315

Classif. Internat.: A01N C07C

Date de délivrance : 09 Avril 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 22 Novembre 1988 à 10h35  
à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : BIOLISSA S.C.  
rue de l'Industrie 17, 1400 NIVELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VAN MALDEREN Michel, OFFICE VAN MALDEREN, Avenue J.-S. Bach, 22 bte 43 - B-1080 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS INSECTICIDES À BASE DE PYRETHRINOÏDES ET LEUR UTILISATION.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention qu de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(s) demandeur(s).

Bruxelles, le 09 Avril 1991  
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L  
Directeur.

10

COMPOSITIONS INSECTICIDES A BASE DE PYRETHRINOÏDES ET  
LEUR UTILISATION

Objet de l'invention

La présente invention porte sur des compositions insecticides améliorées à base de composés de synthèse ou insecticides du type des pyréthrinoïdes se présentant sous une forme concentrée émulsifiable par dilution à l'aide d'eau.

Elle concerne également l'utilisation à titre d'insecticide de telles compositions, pour la protection des végétaux et des animaux et des humains.

Résumé de l'état de la technique

L'utilisation de la pyréthrine en tant qu'insecticide d'origine naturelle est bien connue. Le produit est généralement obtenu par extraction, à l'aide d'hydrocarbures du type kérozène du pyrèthre (fleur vivace voisine du chrysanthème).

On a également préparé par synthèse partielle ou totale des composés voisins de la pyréthrine appartenant à la classe des pyréthrinoïdes (cette classe incluant la pyréthrine elle-même).

Ces composés sont disponibles dans le commerce, généralement en solution concentrée dans des solvants aromatiques.

A titre d'exemple, on vend et utilise actuellement sous des dénominations commerciales diverses des composés de biphenate sous forme d'une solution à 100 g/l dans le xylène ou la deltaméthrine sous forme d'une

solution à 25 g/l dans le cyclohexanone. Ces composés sont actuellement les plus utilisés à cause de leur efficacité et sont de préférence ceux utilisés également dans le cadre de la présente invention.

5 Buts visés par l'invention

Bien que les pyréthrinoïdes constituent des insecticides relativement peu toxiques pour les humains et les animaux à sang chaud et trouvent par conséquent des applications ménagères dans les habitations, il convient 10 de ne pas sous-estimer leur toxicité lorsqu'ils sont utilisés à doses efficaces pour le traitement des cultures, en particulier lorsqu'ils sont mis en oeuvre par du personnel non protégé, et ceci tout particulièrement lors d'une application par la technique ULV (ultra low volume = volume ultra faible).

Le but essentiel visé par l'invention est de marier les exigences suivantes en offrant une forme nouvelle de composition d'un agent insecticide:

- réduction de la toxicité immédiate pour le personnel chargé de l'application, pour les animaux d'élevage, pour l'environnement et pour l'utilisateur des produits traités, même s'il consomme les produits très peu de temps après leur traitement;
- accroissement par un agent non-toxique de l'efficacité de protection du traitement, ce qui permet de réduire pour une efficacité égale, la dose de pyréthrinoïdes à mettre en oeuvre;
- plus grand spectre d'activité insecticide;
- meilleure pénétration du principe actif;
- 30 - stabilisation du mélange concentré dans l'eau;
- amélioration de la rémanence du produit pour l'action insecticide;
- meilleure biodégradabilité dans le sol du produit sous l'action des bactéries afin d'éviter une accumulation de produits toxiques;
- 35 - amélioration des propriétés d'adhérence du principe actif aux végétaux et/ou aux insectes s'attaquant à ces végétaux.

3  
Eléments caractéristiques de l'invention

Le principe général sur lequel repose l'invention consiste en l'association sous forme d'un concentré émulsifiable de pyréthrinoïde avec un support (carrier) 5 constitué d'une ou plusieurs huiles essentielles terpéennes avec adjonction d'agents émulsifiants et surfactants.

Exprimé par rapport au principe actif principal pyréthrinoïde (à l'état pur et sec), le rapport respectif du support et de l'agent surfactant peut varier dans de 10 larges limites en fonction du type d'application envisagée. De préférence cependant des proportions respectives suivantes seront avantageusement mises en oeuvre (parties en poids):

- pyréthrinoïde: 1 partie
- 15 - huiles essentielles terpéennes: 20 à 800 parties
- agents émulsifiants et surfactants: 4 à 10 parties.

Parmi les huiles essentielles, la préférence est accordée au terpinéol et ses dérivés, tout particulièrement l'isomère ou un composé à haute teneur (minimum 55 20 à 60%) en isomère (CAS: (a) 98-55-3 ou Merck Index 8996).

L'agent émulsifiant est destiné d'une part à obtenir une composition émulsifiable, en particulier pour fournir une émulsion stable pendant un minimum de 48 heures. L'agent surfactant d'autre part assure une meilleure pénétration du principe actif sur les sujets traités. Si un produit présente à la fois des propriétés émulsifiante et surfactante, il peut bien entendu être utilisé seul 25 dans le cadre de l'invention.

Conviennent tout particulièrement dans le cadre de l'invention des dérivés arylalkylsulfonates (sous forme acide ou de sels de calcium, sodium, etc) ou encore des non-ioniques, ou des mélanges d'anioniques avec des non-ioniques. Également les dérivés (polyoxyéthylénés) 30 peuvent convenir.

Les compositions de l'invention peuvent de plus contenir des composés bien connus dans la technique et qualifié de "synergisants". Ces composés sont réputés

accroître l'effet insecticide d'un composé actif et ils peuvent en principe tous trouver une application dans les compositions de l'invention, soit seul, soit en mélange.

Ils sont utilisés à raison de 3 à 10 parties en 5 poids pour 1 partie en poids de pyréthrinoïde en complément aux autres constituants du mélange mentionné ci-dessus.

A titre d'illustration des composés utilisables comme "synergisant" on peut citer à titre d'exemple non-limitatif les composés suivants du Merck Index: 2855, 10 7351, 7756, 8308, 8309, 8310, 8847. Ces composés sont de différentes natures et sont connus soit sous un nom générique, soit un nom de nomenclature chimique ou soit sous un nom commercial. Il s'agit par exemple du pipéronyl-butoxyde, de l'huile de sésame, du Sésamex, de la sésamine, de dérivés du type sulfoxyde d'alkyle (méthyle, éthyle, etc..).

Les compositions de l'invention peuvent de plus contenir à titre complémentaire d'autres adjuvants facilitant la mise en œuvre, améliorant leur stabilité et leurs caractéristiques de stockage ou accroissant par une activité complémentaire l'efficacité du produit pyréthrinoïde. A titre d'illustration de tels composés, on peut citer (la teneur étant exprimée à titre d'illustration non limitative en pourcentage en poids par rapport à 100 parties d'une des compositions de constituants principaux précités):

Un agent d'adhérence (agent collant) et/ou agent humidifiant (en particulier pour des applications tropicales ou sub-tropicales en zones sèches) à raison d'environ 30 1 à 3%. Le propylèneglycol ou d'autres composés glycoliques convient tout particulièrement à cet effet, de même que les dérivés cellulosiques, les dérivés de la lécitine ou un mélange de composés précités.

35 Un agent mutagène tel que le triflubenzurone qui modifie le métabolisme de la formation chitine chez les insectes. Il en résulte que l'insecte ne forme plus qu'une cuticule imparfaite. Bien entendu, cet adjuvant n'est à

5

envisager que pour des cas d'application pour se protéger d'insectes adultes et il n'a pas d'efficacité sur les larves. Il est utilisé à raison de 0,5 à 4%

Un agent mouillant ou solvant (co-solvant) 5 peut être également utile pour la formulation, par exemple la cyclohexanone à raison de 2 à 10%.

La mise en oeuvre de la composition émulsifiable selon l'invention peut se faire par dilution dans l'eau à raison de 0,5 à 1% de la composition active ou sous forme 10 plus concentrée en cas d'application ULV.

Illustration de la mise en oeuvre de l'insecticide

Une liste des pyréthrinoïdes convenant pour l'invention figure dans le tableau I ci-après à titre d'illustration.

15

	Noms	Dose Tox mg/kg	Dose d'application lb/acre	ORIGINE
	Fenvalerate	451	.05 -.2	Sumitomo
	Permethrin	450	.05 -.2	NRDC.FMC
	Cypermethrine	200	.02 -.075	ICI-FMC
20	Deltamethrine	128		CIBA-SUMI
	Fenpropothrine	54	7.5 - 25 g/ha	ROUSSEL
	Fluvalinate	261	50 -500 ppm	SUMI-SHEL
	Flucythrinate	67		ZOECON
	Cyfluthrine	500	.025-.08	AMER.CYAN
	Alpha Methrine	79		BAYER
	Tralomethrine	1070	.013-.024	SHELL
25	Cycloprothrine	5000		ROUSSEL
	Karate	56	.01 -.2	CSIRO
	Biphenate	55	5 - 30 g/ha	ICI
	Kadethrin	142		FMC
	Resmethrin	2500	spray	R.V.
	Tetramethrin	4640	spray	NRDC
	Phenothrein	10000	spray	SUMI
30	Allethrin	310	.004-.016	SUMI
	Pyrethrine	200	.5	ROUSSEL
	Rotenone	132	.5-2	ROUSSEL
				PRENTISS

35

Il convient de noter que l'adjonction d'autres constituants actifs en plus de ceux cités relève également de l'invention. C'est ainsi que des extraits huileux ou résineux de végétaux en général ou encore certains résidus de la production de savons d'acides gras et qui peuvent être généralement disponibles en grandes quantités à des prix très faibles relèvent également de l'invention. Ces

6

produits concurrents notamment, en plus de leur action insecticide propre, à une meilleure photostabilité des pyréthrinoïdes dans la composition après son application. D'autres agents filtrants aux UV A ou B peuvent également 5 être utilisés.

Exemples illustratifs

A titre d'illustration sans caractère limitatif de l'invention, l'exemple qui suit est une formule typique 10 d'une composition concentrée convenant pour la mise en oeuvre de l'invention. Les proportions sont exprimées en parties en poids sauf indication contraire.

Exemple 1

Par litre de produit concentré:

pyréthrinoïde	:	1,80 g
15 huiles essentielles	:	836 g d'huiles essentielles terpenées
piperonyl butoxide	:	9 g
émulsifiant	:	50 g
mouillant	:	80 g dérivé polyoxyéthylénique
20		d'huile de ricin.

En vue d'illustrer les propriétés des composition de l'invention, l'exemple qui suit et qui regroupe trois essais à des doses différentes sur quatre insectes différents seront données.

25 Exemple 2: Toxicité par contact de la composition de l'exemple 1 sur trois espèces de coléoptères ravageurs des grains entreposés.

1. Insectes testés

- *Sitophilus oryzae* (col. Curculionidae)
- 30 - *Rhizopertha dominica* (col. Bostrichidae)
- *Prostephanus truncatus* (col. Bostrichidae)
- *Tribolium cataneum* (col. Tenebrionidae).

2. Techniques utilisées: mise en contact de 20 adultes des espèces précitées sur du papier filtre imbibé de la 35 composition de l'invention à différentes concentrations pendant 24 h.

3. Importance de la mortalité

	Insectes	Doses de produit selon l'exemple 1		
		1%	0,5%	0,25%
5	Rhizopertha dominica	100%	100%	100%
	Sitophilus oryzae	100%	100%	100%
	Prostephanus truncatus	100%	100%	100%
	Tribolium cataneum	100%	100%	100%

4. Le produit de l'invention a donc de bonnes propriétés insecticides à l'égard de ces insectes des denrées.
- 10 On notera également que la composition de l'invention reste active pour des dilutions très élevées, nettement supérieures à celles recommandées pour d'autres insecticides (1%) cependant intrinsèquement plus nocifs pour les humains et les animaux.
- 15 La plus faible toxicité de la composition de l'invention liée à sa bonne efficacité insecticide à faible dilution constitue donc un avantage majeur de celle-ci.

Les composés de l'invention peuvent être mis en oeuvre à l'état dilué dans l'eau de préférence à raison de 0,5 à 1% ou à des doses inférieures mais également sous une forme très faiblement diluée pour une utilisation en "U.L.V.".

Leur application sur les sujets à traiter s'effectue par toutes les techniques adéquates, par exemple par pulvérisation à l'état dilué ou très faiblement dilué.

La préparation de la composition selon l'exemple 1 ou d'une composition similaire s'effectue avantageusement de la manière suivante:

30 Exemple 3

- mélanger au préalable la matière active en solution avec son nième volume d'huile(s) essentielle(s) (mélange A);
- mélanger les agents émulsifiants et surfactants avec le solvant complémentaire (mélange B);
- 35 - mélanger le(s) synergisant(s) avec le restant des huiles essentielles (mélange C);
- ajouter l'agent d'adhérence au mélange B;
- ajouter l'agent mutagène en solution au mélange A;

- 8
- mélanger modérément A + B + C pendant 5 minutes.
  - opérer à une température située entre 20° et 25° C;
  - le produit final doit être limpide, de teinte jaune-brun;
- 5 - viscosité: 0,950 à 0,960 à 20°C.

10

15

20

25

30

35

9

## REVENDEICATIONS

1. Concentré émulsifiable de pyréthrinoïde avec un support (carrier) constitué d'une ou plusieurs huiles essentielles terpénoées avec adjonction d'agents émulsifiants et surfactants.

2. Concentré émulsifiable selon la revendication  
1 caractérisé en ce qu'il contient, exprimé par rapport  
au principe actif principal pyréthrinoïde (à l'état pur  
et sec), le support et l'agent surfactant dans les pro-  
portions suivantes

- pyréthrinoïde: 1 partie
  - huiles essentielles terpénelles: 20 à 800 parties
  - agents émulsifiants et surfactants: 4 à 10 parties.

15 3. Concentré émulsifiable selon la revendication  
1 ou 2 caractérisé en ce qu'on utilise comme huiles  
essentielles, le terpinéol et ses dérivés, tout particu-  
lièrement l'isomère ou un composé à haute teneur (mini-  
mum 55 à 60%) en isomère .

4. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque  
des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'agent  
émulsifiant et surfactant sont constitués par des déri-  
vés arylalkylsulfonate (sous forme acide ou de sels de  
calcium, sodium etc.) ou par dérivés d'acides gras poly-  
oxyéthylénés ou encore par des non-ioniques, ou par des  
mélanges d'anioniques avec des non-ioniques.

5. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les compositions contiennent un ou plusieurs composés "synergisants".

30           6. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque  
des revendications 1 à 5 caractérisé en ce que les "sy-  
nergisants" sont utilisés à raison de 3 à 10 parties en  
poids pour 1 partie en poids du pyréthrinoïde, en complé-  
ment aux autres constituants du mélange.

35           7. Concentré émulsifiable selon l'une quelconque  
des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'elle con-  
tient un agent d'adhérence et/ou un agent humidifiant à  
raison d'environ 1 à 3%, en particulier le propylène-

glycol ou un autre composé glycolique ou un dérivé cellulosique, un dérivé de lécitine, éventuellement en mélange entre-eux.

8. Composition émulsifiable selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisée en ce qu'elle contient un agent mutagène.

9. Composition émulsifiable selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisée en ce qu'elle contient un agent mouillant ou un solvant (co-solvant) tel que la cyclohexanone.

10. Utilisation à titre d'insecticide des compositions émulsifiables selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 à l'état dilué par l'eau à raison de 0,5 à 1% ou sous forme concentrée ou très faiblement diluée pour une utilisation dite ULV.

20

25

30

35

THIS PAGE BLANK (USPTO)